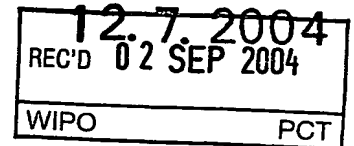


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 9 3 7 0 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 9 3 7 0 9 ]

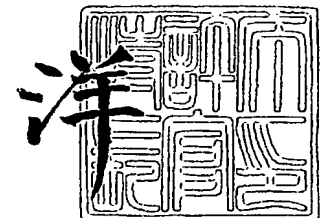
出 願 人  
Applicant(s): 東燃化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002P265

【提出日】 平成15年 7月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/26  
C08L 51/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上新城 2-14-23 A-60  
6

【氏名】 尾崎 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区大森北 6-24-3-403

【氏名】 堀井 政利

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区東山田 2-10-18

【氏名】 西田 光宏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区東山田 2-10-1

【氏名】 若林 秀哲

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区柿の木台 39-8

【氏名】 今西 邦彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区山王 2-6-6-304

【氏名】 植木 聰

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川口市川口 5-6-23-201

【氏名】 鈴木 貞勝

## 【特許出願人】

【識別番号】 000221627  
【氏名又は名称】 東燃化学株式会社  
【代表者】 工藤 保男

## 【代理人】

【識別番号】 100106596  
【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6  
階 河備国際特許事務所

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 河備 健二  
【電話番号】 03(5979)7501

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052490  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9700700

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性ポリプロピレンの乳化組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 変性ポリプロピレンを水中に分散させ乳化した変性ポリプロピレンの乳化組成物であって、

変性ポリプロピレンは、ラセミダイアド分率  $[r]$  が  $0.12 \sim 0.88$  のポリプロピレン 1 分子鎖当り親水性官能基を平均 0.5 個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

【請求項 2】 ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が 5 g 以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の変性ポリプロピレンの乳化組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性ポリプロピレンの乳化組成物に関し、さらに詳しくは、溶剤に対する溶解度が非常に高く、容易に乳化できる変性ポリプロピレンを用いることにより、乳化安定性を格段に向上させた変性ポリプロピレンの乳化組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、塗料だけでなく、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インク、接着剤、相溶化剤及びそれらの中間原料としても変性ポリプロピレンの使用が盛んに検討されており、そのために安定なポリマー溶液が求められている。

【0003】

しかしながら、従来のポリプロピレンで乳化物を作る際には、立体規則性が高いため有機溶媒に対する溶解度が低く、安定な乳化物を得るためには低濃度のポリマー溶液を使用せざるを得なかった。その結果、乳化の最終段階で大量の溶媒を留去する必要があるなど製造コストの増加につながっていた。また、このようなコストアップを避けるため、高濃度のポリプロピレン溶液を使用する方法も考

えられるが、この場合は分散不良を発生しやすいという問題がある。そこで、有機溶媒に対する溶解度を上げるために、ポリプロピレンを塩素化する方法が提案されている（特許文献1 参照）。しかしながら、この方法は、塩素を含有するため環境負荷の低減が困難であるといった問題点がある。

#### 【0004】

ポリプロピレンを乳化する方法には、先ずポリプロピレンを変性し、これを水中に分散、乳化した後、溶媒を留去する方法がある。しかしながら、この方法で乳化しても変性ポリプロピレンの結晶性が高いと、有機溶媒に対する溶解度が低いので、上記の問題は解決されない。また、結晶性を有する変性ポリプロピレンを熔融状態で乳化する方法があるが、熔融するには高温に加熱せざるを得ないため、ポリプロピレンが劣化し、性能に悪影響を及ぼす恐れがある。

#### 【0005】

さらに、水中に分散したポリプロピレンに対し、変性剤モノマーをラジカルで反応させる方法も提案されているが（例えば、特許文献2 参照）、この方法では水中に変性剤モノマーの単独重合物が大量に生成し、非効率であるといった問題がある。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平1-256556号公報（特許請求の範囲）

##### 【特許文献2】

特開平6-80844号公報（特許請求の範囲）

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記のような状況に鑑み、溶剤への溶解度が非常に高く、容易に乳化できる変性ポリプロピレンを用いることにより、乳化安定性を格段に向上しうる変性ポリプロピレンの乳化組成物を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ラセミダイ

アド分率  $[r]$  が特定範囲にあるポリプロピレンに、親水性官能基を特定量導入した変性ポリプロピレンは、有機溶媒に対する溶解度が高く、従って高濃度の溶液から乳化することができるので、乳化後の溶媒留去を容易に行うことができることから上記の問題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、変性ポリプロピレンを水中に分散させ乳化した変性ポリプロピレンの乳化組成物であって、変性ポリプロピレンは、ラセミダイアド分率  $[r]$  が  $0.12 \sim 0.88$  のポリプロピレン1分子鎖当り親水性官能基を平均  $0.5$  個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物が提供される。

#### 【0010】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が  $5\text{ g}$  以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物が提供される。

#### 【0011】

本発明の好ましい実施態様としては、次のものが包含される。

(1) 本発明の第1の発明において、ポリプロピレン及び／又は変性ポリプロピレンのラセミダイアド分率  $[r]$  が、 $0.51 \sim 0.88$  であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(2) 本発明の第1の発明において、変性ポリプロピレンが、親水性官能基をポリプロピレン1分子鎖当り平均1個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(3) 上記(2)において、変性ポリプロピレンの親水性官能基が、 $\text{OH}$ 、 $\text{PO}(\text{OH})$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{NR}_2$  ( $\text{R}$ は $\text{H}$ 又は $\text{C}_1 \sim 10$ のアルキル)、 $\text{CN}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$ はアルカリ金属)、 $\text{COOM}$ 、又は $\text{OCOR}$  ( $\text{R}$ は前記と同じ) から選択される1種以上であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(4) 上記(2)において、変性ポリプロピレンの親水性官能基が、 $\text{COOH}$ 、

$\text{SO}_3\text{H}$ 、又は  $\text{SO}_3\text{M}$  (Mはアルカリ金属) から選択される 1 種以上であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(5) 本発明の第 2 の発明において、ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が  $10\text{ g}$  以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(6) 上記 (5) において、ポリプロピレンが、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度が  $15\text{ g}$  以上の可溶性ポリプロピレンであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(7) 本発明の第 1 又は第 2 の発明において、ポリプロピレンが、常温の IR 測定においてポリプロピレンの結晶部に由来する吸収ピークが観測されないものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(8) 上記 (7) において、さらに、 $973\text{ cm}^{-1}$ 、又は  $962$ 、及び  $977\text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークが観測されるものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(9) 上記 (7) 又は (8) において、ポリプロピレンの結晶部に由来する吸収ピークが、 $770$ 、 $842$ 、 $870$ 、 $998$ 、及び  $1022\text{ cm}^{-1}$  であることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

(10) 金属錯体触媒を用いて重合したポリプロピレンと、親水性官能基を有する変性剤モノマーとをラジカル反応させて得られた変性ポリプロピレンを水に分散し、乳化させることを特徴とする、本発明の第 1 又は第 2 の発明に係る変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(11) プロピレンと、親水性官能基を保護基で保護した変性剤モノマーを金属錯体触媒で共重合させて得られた変性ポリプロピレンを水に分散し、乳化させることを特徴とする、本発明の第 1 又は第 2 の発明に係る変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(12) 上記 (10) 又は (11) において、金属錯体触媒が、バナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなることを特徴とする、変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(13) ポリプロピレンを変性後、変性ポリプロピレンの親水性官能基を中和及

び又は鹸化し、水に分散し乳化させることを特徴とする、上記(10)又は(11)の変性ポリプロピレンの乳化組成物を製造する方法。

(14) 第1又は第2の発明に係る変性ポリプロピレンの乳化組成物を含有してなる接着剤、インキ、塗料、プライマー、シーリング剤、表面改質剤、コーティング剤、又は粘着剤。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の変性ポリプロピレンの乳化組成物、その製造方法について、各項目毎に詳細に説明する。

#### 【0013】

##### 1. ポリプロピレンの製造

本発明において、上記変性ポリプロピレンのベースとなるポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレンのラセミダイアド分率  $[r]$  が  $0.12 \sim 0.88$  の範囲になる方法であれば、特に限定されない。通常は、均一系の金属錯体触媒を用い、ベンゼン、トルエン、キシレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、エチルシクロヘキサン、THF等の溶媒中でプロピレンを重合して製造される。

#### 【0014】

均一系の金属錯体触媒とは、有機金属化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒であるか、酸素、窒素等のヘテロ原子を含む有機化合物と遷移金属からなる金属錯体であり、例えば、

①バナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒、

②チタン、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジェニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも1つを有する化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒、

③チタン、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジェニル基あるいはその誘導体を2つとハロゲンまたはアルキル基を有する錯体と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物から



なる触媒、

④ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒

、  
⑤Ti、Zr、Hfのアルコキシ錯体及び／又はTi、Zr、Hfのアルキルアミノ錯体とアルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒が挙げられる。

#### 【0015】

上記①のバナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒において、バナジウム錯体としては、例えば、Makromol. Chem. 180、57-64 (1979)に記載されている触媒が挙げられる。

具体的には、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{V}$  (アセチルアセトナート) $_3$ 、 $\text{V}$  (2-メチル-1, 3-ブタンジオナート) $_3$ 、 $\text{V}$  (1, 3-ブタンジオナート) $_3$ 、 $\text{VO}$  (アセチルアセトナート) $_2$ 、 $\text{VOCl}_2$  (アセチルアセトナート)、 $\text{VOCl}$  (アセチルアセトナート) $_2$ 、 $\text{VO}(\text{OR})_3$ 、等が挙げられる。その他、アルキルイミド、或いはアリールイミドなどの配位子を有する一般式(1)及び(2)のようなバナジウム化合物も挙げられる。

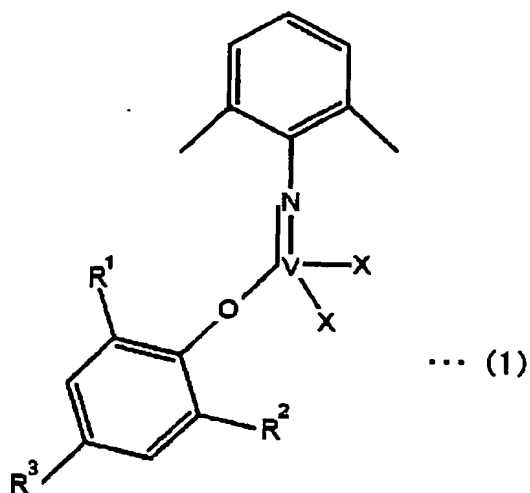
#### 【0016】

有機アルミニウム化合物としては、例えばジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムハライド類；メチルアルミノキサン等のアルミノキサン類が挙げられる。

#### 【0017】

一般式(1)

## 【化1】



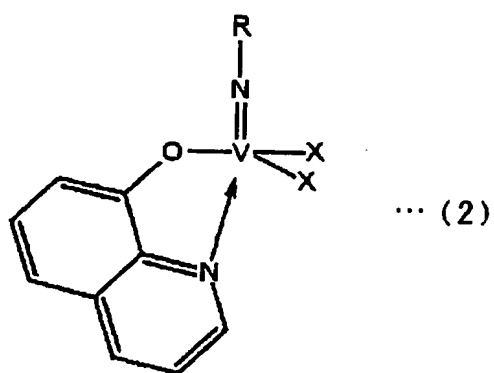
## 【0018】

(式中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1～10の炭化水素基、または炭素数1～8のアルコキシ基；R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示す。)

## 【0019】

一般式 (2)

## 【化2】



## 【0020】

(式中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1～10の炭化水素基、または炭素数1～8のアルコキシ基；Rは、炭素数1～4のアルキル基を示す。)

上記成分の使用量は、プロピレン1モル当り、バナジウム錯体が $1 \times 10^{-5}$ ～0.1モル、好ましくは $1 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モルであり、有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-4}$ ～0.1モル、好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ～0.05モルである。

#### 【0021】

また、①の触媒には、必要に応じて電子供与体を添加することもでき、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。電子供与体の使用量は、バナジウム錯体1モルに対して0.01～20モルである。

#### 【0022】

重合反応は、 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で0.5～50時間、好ましくは $-90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で1～30時間、さらに好ましくは $-80 \sim 30^{\circ}\text{C}$ で1～15時間行われる。得られるポリプロピレンの分子量、分子量分布及び収量は、反応温度及び反応時間をコントロールすることにより調節できる。

#### 【0023】

前記②の触媒において、チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも1つ有する化合物としては、一般式(3)～(5)に示すような化合物が挙げられる。例えば、一般式(3)で表される化合物としては、 $\text{CpTi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{O} \cdot \text{iPr})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{O} \cdot \text{tBu})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Et-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Pr-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-tBu-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(EtO)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(iPr-O)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-(t-Bu-O)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(3\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{$

OMe)Cl<sub>2</sub>、CpTi(OMe)<sub>2</sub>Cl、CpTi(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>、CpTi(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl、CpTi(OMe)(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl、等が挙げられる。

## 【0024】

一般式(4)で表される化合物としては、(Me<sub>2</sub>C)Cp(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C)Cp(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp(3-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp(5-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp(3-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp(3,5-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp(3,5-tBu<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp(3-Me-5-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp(3-tBu-5-Me-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、等が挙げられる。

## 【0025】

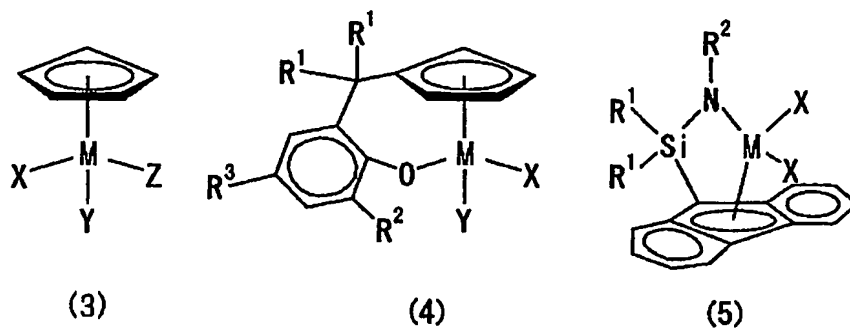
一般式(5)で表される化合物としては、MeNSiMe<sub>2</sub>(Flu)TiCl<sub>2</sub>、tBuNSiMe<sub>2</sub>(Flu)TiCl<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NSiMe<sub>2</sub>(Flu)TiCl<sub>2</sub>、tBuNSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Flu)TiCl<sub>2</sub>、tBuNSiMe<sub>2</sub>(Flu)TiMe<sub>2</sub>、等が挙げられる。

上記の具体例には、TiをZr、Hfに代えた化合物も具体例に挙げることができる。

## 【0026】

一般式(3)～(5)

## 【化3】



## 【0027】

(式中、MはTi、Zr、Hfのいずれかを、X、Y、Zは、F、Cl、Br、若しくはIから選択されるハロゲン、C<sub>1</sub>～8の脂肪族炭化水素基、そのアルコキシ基、置換基を有しても良いC<sub>6</sub>～14の芳香族炭化水素基、そのアルコキシ基；R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>～8の脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いC<sub>6</sub>～14の芳香族炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>及びX、Y、Zは、それぞれ同時に同じであっても、異なっても良い。)

#### 【0028】

アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、及びこれらアルミノキサン中の未反応アルミニウム化合物を除去・精製した乾燥アルミノキサン等が挙げられる。なお、アルミノキサン類の代りにトリフェニルボラン、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリフェニルメチルトリスペンタフルオロボレート等のホウ素化合物を単独で、あるいはトリアルキルアルミニウムやアルキルアルミニウムハライドのような有機アルミニウム化合物を組み合わせ用いることができる。さらに、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

#### 【0029】

チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基を少なくとも1つ有する化合物の使用量は、プロピレン1モル当たり、 $1 \times 10^{-8} \sim 0.1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-8} \sim 0.1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 0.05$ モルである。

重合反応は、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で0.5～100時間、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ で1～50時間行われる。

#### 【0030】

前記③のチタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を2つとハロゲンまたはアルキル基を

有する錯体と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒において、該錯体は、2つのシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体が架橋されていなくても架橋されていてもよい。

### 【0031】

非架橋性メタロセン化合物としては、例えば、一般式(6)で示される化合物が挙げられ、具体的には、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジエチル、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド等が挙げられる。その他、例えば、 $(C_5H_5)_2Zr(C_6H_5)_2$ 、 $(C_5H_4-i-C_3H_7)_2ZrCl_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrCl_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrBr_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrI_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2ZrF_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2Zr(CH_3)_2$ 、 $(C_5H_4-t-C_4H_9)_2Zr(C_6H_5)_2$ 、 $[C_5H_4-CH(CH_3)(C_6H_5)]_2ZrCl_2$ 、等を挙げることができる。

### 【0032】

架橋メタロセン化合物としては、例えば、エチレン(インデニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(インデニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(インデニル)(フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(インデニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、 $Me_2Si(C_5H_4)_2ZrCl_2$ 、 $Me_2Si(C_5H_4)_2ZrBr_2$ 、 $Me_2Si(C_5H_4)_2ZrI_2$ 、 $Me_2Si(C_5H_4)_2ZrF_2$ 、 $Me_2Si(C_5H_4)_2ZrMe_2$ 、 $Me_2Si(C_5H_4)_2Zr(C_6H_5)_2$ 、 $Me_2Si(C_5Me_4)_2ZrCl_2$ 、 $Me_2Si(C_5Me_4)_2ZrBr_2$ 、 $Me_2Si(C_5Me_4)_2ZrI_2$ 、 $Me_2Si(C_5Me_4)_2ZrF_2$ 、 $Me_2Si(C_5Me_4)_2ZrMe_2$ 、 $Me_2Si(C_5Me_4)_2Zr(C_6H_5)_2$ 、 $Me_2Si(C_5H_3-i-C_3H_7)_2$

出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 4 4 5 6

•



$C_5Me_4)FluHfI_2$ 、 $Ph_2C(C_5Me_4)FluHfF_2$ 、 $Ph_2C(C_5Me_4)FluHfMe_2$ 、 $Ph_2C(C_5Me_4)FluHf(C_6H_5)_2$ が挙げられる。

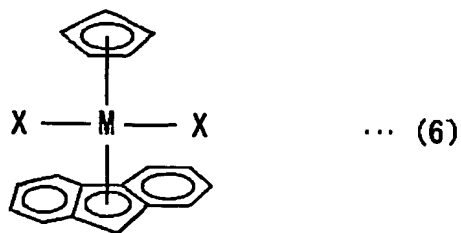
### 【0033】

また、2架橋性メタロセンとしては、一般式(7)で示され、J. Am. Chem. Soc.、Vol. 121、No. 3、565(1999)に記載されている化合物が挙げられ、具体的には、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)_2ZrCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)(\eta^6-C_5H_2-3-CH_3)ZrCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)\{\eta^6-C_5H_2-3-CH(CH_3)_2\}ZrCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)\{\eta^5-C_5H-3, 5-(CH(CH_3)_2)\}_2ZrCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_2-4-CH_3)\{\eta^5-C_5H-3, 5-(CH(CH_3)_2)_2\}ZrCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2\{\eta^5-C_6H_5-4-CH(CH_3)_3\}\{\eta^5-C_5H-3, 5-(CH(CH_3)_2)_2\}ZrCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2\{\eta^5-C_5H_2-4-Si(CH_3)_3\}\{\eta^5-C_5H-3, 5-(CH(CH_3)_2)_2\}ZrCl_2$ 、 $(1, 2-(C_6H_5)_2Si)_2\{\eta^5-C_5H_2-4-Si(CH_3)_3\}\{\eta^5-C_5H-3, 5-(CH(CH_3)_2)_2\}ZrCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2\{\eta^5-C_5H_2-4-Si(CH_3)_3\}\{\eta^5-C_5H-3, 5-(CH(CH_3)_2)_2\}Zr(CH_3)_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)_2HfCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)(\eta^5-C_5H_2-3-CH_3)HfCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)_2TiCl_2$ 、 $(1, 2-Me_2Si)_2(\eta^5-C_5H_3)(\eta^5-C_5H_2-3-CH_3)TiCl_2$ 、等が挙げられる。

### 【0034】

一般式(6)

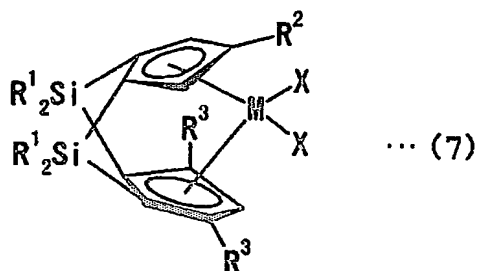
## 【化 4】



## 【0035】

一般式 (7)

## 【化 5】



## 【0036】

一般式 (6)、(7) 中、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ H 若しくは炭素数 1～8 の脂肪族炭化水素基を示す。X は、ハロゲン、炭素数 1～8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 8～10 の芳香族炭化水素基を示す。M は、Ti、Zr、Hf のいずれかの金属である。 $R^1 \sim R^3$  は、同時に同じであっても、異なっても良い。

## 【0037】

また、アルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物は、②で記載したものを用いることができる。

上記成分の使用量は、プロピレン 1 モル当り、メタロセン化合物が  $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  モルであり、有機アルミニウム化合物が  $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0$  モル、好ましくは  $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.1$  モルである。

## 【0038】

重合反応は、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で0.1～100時間、好ましくは0～150℃で1～50時間行われる。

【0039】

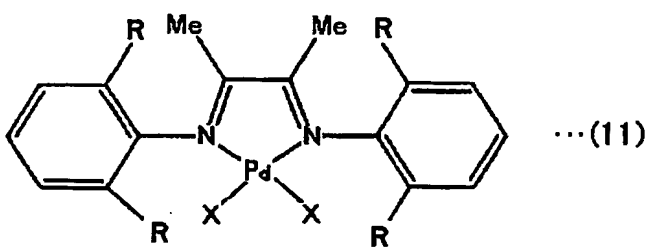
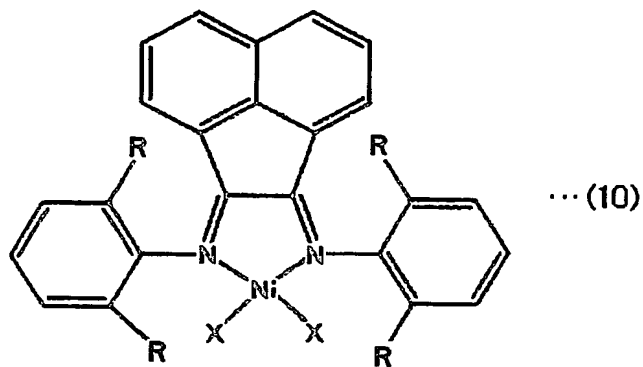
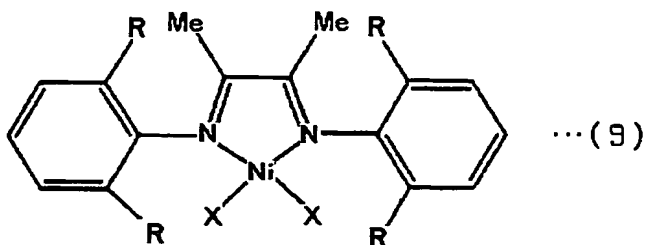
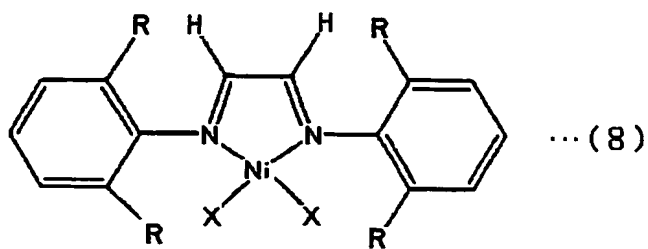
前記④のニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体としては、例えば、一般式(8)～(11)で表される化合物などが挙げられる。

アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

【0040】

一般式(8)～(11)

## 【化6】



## 【0041】

(式中、XはClまたはメチル (Me) 基; Rは、メチル (Me) 基またはイソプロピル (iPr) 基を示し、同時に同じであっても異なっても良い。)

## 【0042】

ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類が $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 0$

・ 0.5 モルである。

重合反応は、 $-100 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度で0.5～100時間、好ましくは $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で1～50時間行われる。

【0 0 4 3】

前記⑤の触媒において、Ti、Zr、Hfのアルコキシ錯体及び／又はTi、Zr、Hfのアルキルアミノ錯体とアルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒としては、例えば $M(OR)_aX_{4-a}$ 、 $M(NR_2)_aX_{4-a}$ 、 $M(acac)_2X_2$ が挙げられる(MはTi、Zr、Hf、aは2～4の整数、Xは、F、Cl、Br、I、Rは炭素数1～10の炭化水素基、acacはアセチルアセトン配位子、メチルブタンジオン配位子、ブタンジオン配位子、ベンゾイルアセトン配位子、ベンゾイルトリフルオロアセトン配位子、ジベンゾイルメタン配位子、フロイルアセトン配位子、トリフルオロアセチルアセトン配位子、3-フェニルアセチルアセトン配位子、2,4-ヘキサンジオン配位子、トリフルオロジメチル-2,4-ヘキサンジオン配位子等を表わす。))。

【 0 0 4 4 】

具体的な化合物としては、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-s-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{cycloC}_5\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{cycloC}_6\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-s-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{cycloC}_6\text{H}_{11})_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(n-\text{C}_3\text{H}_7)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(i-\text{C}_3\text{H}_7)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(n-\text{C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(i-\text{C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(s-\text{C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(t-\text{C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{cycloC}_5\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{cycl}$

$\text{oC}_6\text{H}_{11})]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}$ (アセチルアセトナト) $_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}$ (メチルブタンジオナト) $_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}$ (ブタンジオナト) $_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}$ (ベンゾイルアセトナト) $_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}$ (ベンゾイルトリフルオロアセトナト) $_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}$ (ジベンゾイルメタナト) $_2\text{I}_2$ 、 $\text{Ti}$ (フロイルアセトナト) $_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}$ (トリフルオロアセチルアセトナト) $_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}$ (2, 4-ヘキサンジオナト) $_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-s-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-cycloC}_5\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-s-C}_4\text{H}_9)_2\text{I}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{11})_2\text{F}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{i-C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{cycloC}_5\text{H}_9)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{cycloC}_6\text{H}_{11})]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{s-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{I}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{F}_2$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}$ (アセチルアセトナト) $_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}$ (メチルブタンジオナト) $_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}$ (ブタンジオナト) $_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}$ (ベンゾイルアセトナト) $_2\text{Br}_2$ 、

Zr (ベンゾイルトリフルオロアセトナト)  $2F_2$ 、Zr (ジベンゾイルメタナト)  $2I_2$ 、Zr (フロイルアセトナト)  $2Br_2$ 、Zr (トリフルオロアセチルアセトナト)  $2Br_2$ 、Zr (2, 4-ヘキサンジオナト)  $2Cl_2$ 、Hf (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-cycloC<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Hf (OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>、Hf (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Hf (O-cycloC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>、Hf (OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>4</sub>、Hf (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) $2Cl_2$ 、Hf (O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) $2Cl_2$ 、Hf (O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) $2Br_2$ 、Hf (O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) $2Cl_2$ 、Hf (O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) $2Br_2$ 、Hf (O-s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) $2I_2$ 、Hf (OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) $2Cl_2$ 、Hf (O-cycloC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) $2F_2$ 、Hf [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (cycloC<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (cycloC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)]<sub>4</sub>、Hf [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) $2$ ] $2Cl_2$ 、Hf [N (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) $2$ ] $2Cl_2$ 、Hf [N (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) $2$ ] $2Br_2$ 、Hf [N (s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) $2$ ] $2Cl_2$ 、Hf [N (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) $2$ ] $2Br_2$ 、Hf [N (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) $2$ ] $2I_2$ 、Hf [N (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) $2$ ] $2F_2$ 、Hf [N (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) $2$ ] $2Cl_2$ 、Hf (アセチルアセトナト)  $2Cl_2$ 、Hf (メチルブタンジオナト)  $2Cl_2$ 、Hf (ブタンジオナト)  $2Cl_2$ 、Hf (ベンゾイルアセトナト)  $2Br_2$ 、Hf (ベンゾイルトリフルオロアセトナト)  $2F_2$ 、Hf (ジベンゾイルメタナト)  $2I_2$ 、Hf (フロイルアセトナト)  $2Br_2$ 、Hf (トリフルオロアセチルアセトナト)  $2Br_2$ 、Hf (2, 4-ヘキサンジオナト)  $2Cl_2$ 、等が挙げられる。

#### 【0045】

アルミノキサン類、ホウ素化合物、有機アルミニウム化合物としては、前記②に例示したものをを用いることができる。

上記成分の使用量は、モノマー使用量 1 モル当り、金属錯体が  $1 \times 10^{-5} \sim 0.5$  モル、好ましくは  $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$  モルであり、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物が  $1 \times 10^{-6} \sim 0.5$  モル、好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 0.1$  モルである。

#### 【0046】

重合反応は、 $-100 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度で  $0.5 \sim 50$  時間、好ましくは  $-80 \sim 80^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 30$  時間行われる。

#### 【0047】

本発明の乳化組成物において、変性ポリプロピレンのベースとなるポリプロピレンは、上記の触媒を用いて製造することができるが、好ましくは①～③、特に好ましくは①の触媒を用いて製造することができる。①～⑤の触媒を用いる場合、分子量調節剤として、水素、ジエチル亜鉛、 $\text{Si-H}$  結合含有化合物を添加することができる。

また、①～⑤の触媒は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の担体に担持して用いることができる。

#### 【0048】

上記した触媒や条件によって、ラセミダイアド分率  $[r]$  が  $0.12 \sim 0.88$  の範囲にあるポリプロピレンを製造することができる。

ポリプロピレンのラセミダイアド分率  $[r]$  は、好ましくは  $0.51 \sim 0.88$ 、特に好ましくは  $0.55 \sim 0.84$  である。ラセミダイアド分率  $[r]$  が  $0.12$  未満であると高い熱安定性が得られず、一方、 $0.88$  を超えると有機溶媒に対する溶解性が悪くなる。ラセミダイアド分率  $[r]$  が  $0.12 \sim 0.88$  の範囲にあれば、高い熱安定性、即ち優れた耐熱性をもち、かつ極性溶媒に対する溶解度も非常に高いポリプロピレンといえる。

#### 【0049】

尚、本発明で規定したラセミダイアド分率  $[r]$  は、当業者に周知の方法、即ち  $^{13}\text{C-NMR}$  で測定した立体規則性の構造に起因するピーク強度から得られる値が用いられる。

#### 【0050】



本発明に係るポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド分率  $[r]$  が 0.12~0.88 の範囲にあれば、10モル%未満のエチレン、 $\alpha$ -オレフィンまたはジオレフィンとの共重合体であっても良い。

#### 【0051】

$\alpha$ -オレフィンは、炭素数4~8のものが好ましく、ジオレフィンは、炭素数4~14のものが好ましい。具体的には、例えば、 $\alpha$ -オレフィンは、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、ジオレフィンは、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等が挙げられる。これらの中でもプロピレンの単独重合体が好ましい。

#### 【0052】

本発明に係るポリプロピレンの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、2,000~40,000が好ましく、特に好ましくは5,000~250,000である。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は1.01~3.00、好ましくは1.1~2.5である。

#### 【0053】

上記の方法で得られたポリプロピレンは、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素に可溶であり、好ましくは常温におけるトルエンに対する溶解度が5g以上、より好ましくは10g以上100g以下、特に好ましくは15g以上50g以下である。

#### 【0054】

なお、常温におけるポリプロピレンのトルエンに対する溶解度とは、溶媒であるトルエン100g中に溶けている溶質であるポリプロピレンのグラム数である。この溶解度を決定するのに、一般には、常温(25℃)で過剰の溶質を溶媒に加え、完全に飽和するまで溶解させる。次に、この溶液の一定量を正確に測り、溶媒を完全に飛ばしたのち、残りを測る。そして、溶媒であるトルエン100g中の溶質ポリプロピレンのグラム数を求める。

#### 【0055】

### 2. 変性ポリプロピレンの製造

変性ポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレン 1 分子鎖当り親水性官能基を平均 0.5 個以上有する変性ポリプロピレンが得られる方法であれば特に制限されない。

#### 【0056】

代表例として、(1) プロピレンのリビング重合でポリマー鎖末端に親水性官能基を導入する方法、(2) ポリプロピレンをラジカル変性して親水性官能基を導入する方法、(3) 親水性官能基を保護基で保護した変性剤モノマーとプロピレンを共重合する方法のいずれか、或いはこれらを組合わせることによって得ることができる。

#### 【0057】

(1) プロピレンのリビング重合でポリマー鎖末端に親水性官能基を導入する方法

この方法は、前記①の均一系金属錯体触媒を使用して、プロピレンをリビング重合し、引き続き、親水性官能基を有する変性剤を添加して反応させ、ポリプロピレンの末端に親水性官能基を導入する方法である。

#### 【0058】

変性剤は、親水性官能基を有する化合物であり、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸の誘導体、ニトリル系化合物、スチレン誘導体から選ばれた 1 種又は 2 種以上が用いられる。

#### 【0059】

(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸の誘導体としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸カリウム塩、アクリル酸リチウム塩、メタクリル酸ナトリウム塩、メタクリル酸カリウム塩、メタクリル酸リチウム塩などの(メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩；アクリル酸クロリド、アクリル酸ブロミド、 $\alpha$ -クロロメチルアクリレート、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸ブロミド、 $\alpha$ -クロロメチルメタクリレートなど(メタ) アクリル酸のハロゲン化物；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジイソプロピルアクリルアミド、

ルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリル酸-2-アミノエチル、メタアクリル酸-2-アミノエチル、N-メチルメタクリルアミド、2-(2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エチル-1-アミン、3-(2-(2-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-アミンなどのアミノ基含有(メタ)アクリル酸誘導体；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、などのジ(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルメタクリレートなどのOH基又はアルコキシ基含有(メタ)アクリル酸誘導体；2-イソシアナートエチルメタクリレート、2-イソシアナートエチルアクリレートなどのイソシアナート基含有(メタ)アクリル酸誘導体；エチレングリコールメタクリレートホスフェート、2-メタクリロイロキシエチルホスホリルコリン、等のP含有(メタ)アクリル酸誘導体が挙げられる。さらに、他のP含有(メタ)アクリル酸誘導体としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})-\text{O}-\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 、なども挙げられる。

これら化合物の中でも、アクリル酸、メタクリル酸、又はそれらのOH基又はアルコキシ基含有(メタ)アクリル酸誘導体が好ましい。

【0060】

また、ニトリル系化合物、スチレン誘導体には、例えば、次のようなものが挙げられる。

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化合物；ビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸カリウム塩、ビニルスルホン酸リチウム塩、ビニルピリジン、N-ビニルピリジン、ビニルピロリドン、アクロレイン、酢酸ビニル（鹸化）、プロピオン酸ビニル（鹸化）、酪酸ビニル（鹸化）、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド、アリルクロリドなどのビニル化合物；ヒドロキシスチレン、アミノスチレン、ビニル安息香酸、シアノスチレン、ニトロスチレン、アセトキシスチレンなどのスチレン誘導体があり、これらの化合物の中では、スチレン誘導体が特に好ましい。

#### 【0061】

親水性官能基を有する変性剤としては、以上のほかに、スルホン酸系化合物、リン酸系化合物、チオール系化合物なども使用することができる。

#### 【0062】

スルホン酸系化合物としては、3-アクリロイロキシプロパンスルホン酸、2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)プロパン-1-スルホン酸、3-(2-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-スルホン酸、p-スチレンスルホン酸が挙げられる。

#### 【0063】

リン酸系化合物としては、4-(2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)ブタン-1-リン酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0064】

チオール系化合物としては、2-(2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エトキシ)プロパン-1-チオール、4-(2-(2-(4-イソプロペニルフェニル)エトキシ)エトキシ)ブタン-1-チオール、3-(2-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-チオール、3-(2-(2-(4-イソプロペニルフェニル)エトキシ)エトキシ)プロパン-1-チオールなどのアルケニルチオールなどが例示できる。

## 【0065】

活性水素を含有する変性剤は、予め錯化剤、例えば有機アルミニウム化合物で錯化させておくことが好ましい。

有機アルミニウム化合物は、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ビス(2, 6-ジ-*t*Bu-フェノキシ)メチルアルミニウム等が挙げられる。

錯化剤と活性水素を有する変性剤とのモル比は、変性剤が保有する水素の数によって決定される。保有する活性水素の数は、置換基が例えばOHやCOOH、NH(CH<sub>3</sub>)であれば1、NH<sub>2</sub>やPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>であれば2である。錯化剤と変性剤とのモル比は、該活性水素数の0.3倍以上、好ましくは1.01~10倍、さらに好ましくは1.1~3倍とする。

錯化反応は、反応溶媒として、不活性で液状の溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が用いられる。

錯化反応は、-100~100℃の温度で1分~10時間、好ましくは-90~50℃で2分~5時間、さらに好ましくは-80~30℃で5分~3時間行うことができる。

## 【0066】

変性剤は、一度に投入しても複数回に分割して投入しても良い。通常は変性剤1種を用いるが、2種以上を用いることもできる。この場合、2種以上の変性剤を予め混合してからポリプロピレンと反応させてもよいし、2段或いはそれ以上の多段で反応させてもよい。

変性反応は、-100~100℃の温度で0.5~50時間、好ましくは-90~50℃で1~30時間、さらに好ましくは-80~30℃で1~15時間行われる。

## 【0067】

以上の方法で得られる変性ポリプロピレンは、変性剤がポリプロピレン主鎖の末端に平均0.5個以上、好ましくは1個以上結合した構造を有するものとなる。

## 【0068】

(2) プロピレンを重合後、ラジカル変性を行って親水性官能基を導入する方法

この方法は、ラジカル反応開始剤の存在下、ベースポリマーであるポリプロピレンと変性剤を反応させることで親水性官能基を導入する方法である。

## 【0069】

ポリプロピレンを変性剤でラジカル変性するには、ポリプロピレンを適当な溶媒に溶解させた後、ラジカル変性を行なう方法、ポリプロピレンを混練機中でラジカル変性を行なう方法などがある。変性剤、ラジカル反応開始剤の添加順序には特に制限はない。

## 【0070】

変性剤としては、(1)で記載した変性剤を用いることができる。その他に、マレイン酸、フマル酸といったエチレンジカルボン酸、イタコン酸 ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ )、シトラコン酸、メサコン酸 ( $\text{CH}_3-\text{C}(\text{COOH})=\text{CHCOOH}$ )、グルタコン酸 ( $\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ) 等のプロピレンジカルボン酸、ビニルマレイン酸のようなブテンジカルボン酸類、アリルコハク酸 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{COOH}$ ) のようなペンテンジカルボン酸類、ヘキセンジカルボン酸類、ヘプテンジカルボン酸類、オクテンジカルボン酸類、ノネンジカルボン酸類、デセンジカルボン酸類およびこれらの誘導体、プロパンジエンカルボン酸、ビニルフマル酸のようなブタンジエンジカルボン酸類、ペンタジエンジカルボン酸類、ブテニルマレイン酸等のヘキサジエンジカルボン酸類、ヘプタジエンジカルボン酸類、オクタジエンジカルボン酸類、ノナジエンジカルボン酸類、デカジエンジカルボン酸類、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸等のシクロヘキセンジカルボン酸類およびこれらの誘導体、シクロペンテンジカルボン酸類、シクロヘプテンジカルボン酸類、シクロオクテンジカ

ルボン酸類、シクロノネンジカルボン酸類、シクロデセンジカルボン酸類、ジヒドロフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、ジヒドロテレフタル酸等のシクロヘキサジェンジカルボン酸類、シクロペンタジェンジカルボン酸類、シクロオクタジェンジカルボン酸類、シクロノナジェンジカルボン酸類、シクロデカジェンジカルボン酸類およびこれらの塩類も使用できる。

#### 【0071】

ラジカル反応開始剤としては、アゾ系化合物や有機過酸化物が用いられる。一般にラジカル重合における開始剤として用いられているものは、何れも使用することが出来る。

ラジカル反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、1, 1-ビス-第三級-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン等のパーオキシエステル、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフィニルブタン等のジフェニルブタン類、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが例示できる。

ラジカル反応開始剤の添加量は、ポリプロピレンに対して、0.05~50重量%が好ましく、0.1~30重量%がより好ましく、1~10重量%がより好ましい。

#### 【0072】

変性反応は、-50~200℃、好ましくは-30~180℃、特に好ましくは0~150℃の温度範囲で行う。-50℃未満では反応速度が遅く、一方、200℃を超えるとポリプロピレンの分子鎖が切断されるので好ましくない。特に好ましくは、0℃~180℃の温度範囲で炭化水素溶媒を用いて変性反応を行う。変性反応中、反応温度は同一温度に維持しても変化させてもよい。

また、反応時間は1分以上、好ましくは5分~10時間、特に好ましくは10分~5時間である。反応時間が長いほど、ポリプロピレンへの変性剤の導入量が

向上する。

### 【0073】

変性剤は一度に投入しても複数回に分割して投入しても良い。通常は変性剤 1 種を用いるが、2 種以上を用いることもできる。この場合、2 種以上の変性剤を予め混合してからポリプロピレンと反応させてもよいし、2 段或いはそれ以上の多段で反応させてもよい。

### 【0074】

(3) 親水性官能基を保護基で保護した変性剤とプロピレンを共重合する方法

この方法における変性剤は、(1) に記載したカルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物、チオール系化合物、リン酸系化合物及び下記のアルコール系化合物であり、これらの親水性官能基を前記 (1) と同じ方法で保護してプロピレンと共重合することにより、ポリプロピレン主鎖に官能基を付与する方法である。

### 【0075】

アルコール系化合物は、例えば、2-(2-アクリロイロキシエトキシ)エタノール、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、3-(2-(4-ビニルフェニル)エトキシ)プロパノール、4-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノールなどのアルコール(含OH基)化合物であり、不飽和アルコールであるアルケニルアルコール、アルカジエニルアルコールなども使用できる。

### 【0076】

アルケニルアルコールの具体例は、3-ブテン-1-オール；4-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-2-オールなどのペンテノール類；5-ヘキセン-1-オール、5-ヘキセン-2-オール、5-ヘキセン-3-オールなどのヘキセノール類；6-ヘプテン-1-オール、6-ヘプテン-2-オール、6-ヘプテン-3-オール、1-ヘプテン-4-オール、4-メチル-6-ヘプテン-1-オール、5-メチル-6-ヘプテン-1-オールなどのヘプテノール類；7-オクテン-1-オール、7-オクテン-2-オール、7-オクテン-3-オール、7-オクテン-4-オール、5-ブチル-7-オクテン-1-オールなどのオ



クテノール類；ノネノール類、デセノール類、ウンデセノール類、ドデセノール類、テトラデセノール類などが挙げられ、ヘキセノール類、ヘプテノール類、オクテノール類、ノネノール類、デセノール類、ウンデセノール類が好ましく、特にオクテノール類、ドデセノール類が好ましい。

#### 【0077】

アルカジエニルアルコールとしては、例えば、1, 4-ペンタジエン-3-オール；2, 5-ヘキサジエン-1-オール、1, 5-ヘキサジエン-3-オールといったヘキサジエノール類、2, 6-ヘプタジエン-1-オール、3, 6-ヘプタジエン-1-オール、1, 6-ヘプタジエン-3-オール、3, 6-ヘプタジエン-2-オール、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン-3-オール、5-エチル-1, 6-ヘプタジエン-3-オール等のヘプタジエノール類；2, 7-オクタジエン-1-オール、3, 7-オクタジエン-1-オール、3, 7-オクタジエン-2-オール、4, 7-オクタジエン-1-オール、4, 7-オクタジエン-2-オール、1, 7-オクタジエン-3-オール、5-ブチル-2, 7-オクタジエン-1-オール等のオクタジエノール類；ノナジエノール類、デカジエノール類、ウンデカジエノール類、ドデカジエノール類が挙げられるが、ヘキサジエノール類、ヘプタジエノール類、オクタジエノール類、ノナジエノール類、デカジエノール類が好ましく、特にオクタジエノール類が好ましい。

#### 【0078】

以上の方法により、親水性官能基が平均0.5個以上、好ましくは1個以上導入された変性ポリプロピレンが製造される。なお、本発明の目的を損なわない限り、前記変性剤の一部は、親水性官能基をもたない化合物で置き換えることもできる。この場合、2種以上の変性剤を予め混合してからポリプロピレンと反応させてもよいし、2段或いはそれ以上の多段で反応させてもよい。

また、得られた変性ポリプロピレンは、そのまま乳化組成物の原料として使用することもできるが、未反応変性剤や副生した変性剤誘導体（変性剤のオリゴマーやポリマー）などを除去して使用することができる。

#### 【0079】

さらに、この変性ポリプロピレンは、IR吸収スペクトル（室温）のピークが

、770、842、870、998、及び1022  $\text{cm}^{-1}$  のいずれの位置にも観測されない。これらは、ポリプロピレンの結晶部に由来する特徴的なピークであり、これらが観測されないことは、この変性ポリプロピレンが結晶部分を有さないことを意味する。

さらに、この変性ポリプロピレンは、アイソタクチックポリプロピレンの非晶部に由来する973  $\text{cm}^{-1}$ 、又はシンジオタクチックポリプロピレンの非晶部に由来する962、及び977  $\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークが存在する。

#### 【0080】

これらIRの吸収ピークは、測定条件や機器によって多少シフトすることがある。本発明の意図するところは、有機溶剤に難溶な結晶性ポリプロピレンが含まれない、特定の可溶性ポリプロピレンを用いて乳化組成物を得ようとするところにある。

#### 【0081】

本発明で用いる変性ポリプロピレンは、ポリプロピレン部分の親水性が向上し、極性溶媒に対する溶解度が高く、高濃度溶液であっても比較的容易に乳化することができる。この結果、乳化した後に溶媒を容易に留去することができ、乳化組成物を容易に製造できるだけでなく、安定性も非常に高い乳化組成物となる。

#### 【0082】

### 3. 乳化組成物の製造

こうして得られた変性ポリプロピレンに水を添加して、乳化処理を行い、有機溶媒を水に置換することで、優れた特性の乳化組成物を効率的に製造することができる。

#### 【0083】

本発明の乳化組成物を製造するには、前記変性ポリプロピレンを適当な濃度の溶液にして用いる。後の溶媒留去工程を容易にするために、できるだけ高濃度の溶液を用いることが好ましい。変性ポリプロピレン溶液の濃度は、変性ポリプロピレンの分子量などにもよるが、15～50重量%が好ましく、15～40重量%がより好ましく、特に20～35重量%が好ましい。以下、このような液体原料を変性ポリプロピレン溶液と称することにする。

## 【0084】

変性ポリプロピレンを水に分散、乳化させるには、例えば、水をホモジナイザーで攪拌しながら、変性ポリプロピレン溶液を徐々に添加する。変性ポリプロピレン溶液と水を同時に攪拌しても良い。ホモジナイザー（乳化機）として、加熱加圧型のニーダー、ホモミキサー、コロイドミルなどを使用できる。攪拌は室温で行うこともできるが、100～200℃、好ましくは130～170℃に加熱すれば一層乳化を促進することができる。

## 【0085】

変性ポリプロピレンの分散、乳化の際に用いられる水の量は、変性ポリオレフィンの種類、用途又は変性ポリオレフィン溶液の濃度などにもよるが、変性ポリオレフィン溶液中の変性ポリオレフィン（重量）に対し、5～30重量倍、好ましくは10～25重量倍、特に好ましくは10～20重量倍となる量を使用される。そして、分散、乳化後に溶媒（水も含む）を留去し、必要に応じた所定の濃度の乳化物を得ることができる。

## 【0086】

変性ポリプロピレン溶液には中和剤を添加することができ、中和剤としては塩基性物質や塩酸、硫酸、硝酸などの酸性物質や金属石けん等が使用できる。

## 【0087】

塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化アンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、エチルジアミン、ピペリジン、ピロリジン、ピロール類、ポリエチレンイミン、モルホリンなどを挙げることができる。これらの中では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化アンモニウムが好ましい。

金属石けんとしては、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、リシノール酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、リシノール酸バリウム、ナフテン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノ

ール酸亜鉛、ステアリン酸錫、ステアリン酸マグネシウム等があげられ、これらの中ではステアリン酸カルシウムが好ましい。

#### 【0088】

中和剤の添加量は、特に限定されないが、変性ポリプロピレンの親水性基に対して、酸性基や塩基性基の総量の10%以上、好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上が中和されるだけの量を添加することが望ましい。

#### 【0089】

変性ポリプロピレン溶液には界面活性剤も添加することができ、代表的には非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤などがある。

#### 【0090】

非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどのポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、ポリ（オキシエチレンーオキシプロピレン）ブロック共重合体などが挙げられる。

これらの他にも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアクリロニトリル、ポリグリセリド、脂肪酸エステルグリセリドなどを用いることができる。

#### 【0091】

アニオン系界面活性剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸塩、高級アルキル又は高級アルコール（エーテル）の硫酸エステル類、高級アルキルジスルホン酸塩類、スルホン化高級脂肪酸塩類、アルキル・アリールポリオキシエチレン硫酸エステル塩類、高級脂肪酸硫酸エステル塩類、高級脂肪酸エステル又は高級アルコールエーテルのスルホン酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル

アリールスルホン酸塩類、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩類などが挙げられる。

#### 【0092】

カチオン系界面活性剤は、アミン塩型、第4級アンモニウム塩型などが挙げられ、さらに両性界面活性剤として、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどを用いることもできる。

#### 【0093】

界面活性剤は、通常、溶媒に溶解させて用いる。溶媒としては、水、炭素数1～10のアルコール、塩化メチレンなどから選ばれた溶剤が好ましく、特にメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、水とメチルアルコールの混合溶媒、水とエチルアルコールの混合溶媒が好ましい。

#### 【0094】

界面活性剤の添加量は、特に限定されないが、変性ポリプロピレン溶液に対して、20重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下とすることが望ましい。本発明に係る変性ポリプロピレンは、乳化特性が極めて良好なことから、従来のように界面活性剤を多量に添加する必要がなく、例えば、0.001～5重量%の添加量でよく、場合によっては添加を省略することができる。そのため主成分である変性ポリプロピレンのポリマー特性を存分に生かすことができる。

#### 【0095】

#### 4. 変性ポリプロピレンの乳化組成物

本発明の変性ポリプロピレンの乳化組成物は、ラセミダイアド分率  $[r]$  が特定範囲にあるポリプロピレンをベースポリマーとし、これを変性剤と反応させて得られた有機溶媒に対する溶解性の高い変性ポリプロピレンを水に分散させ、必要により中和剤、及び／又は界面活性剤を添加して乳化させた乳化組成物である。

#### 【0096】

本発明の乳化組成物には、前記中和剤、界面活性剤の他、本発明の目的を損わない範囲内で、その用途に応じて、さらに分散剤、安定化剤、紫外線安定剤、

紫外線吸収剤、湿潤剤、増粘剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、滑剤、造核剤（透明化剤）、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、シリコンオイル、あるいは着色剤などの1種又は2種以上を添加することができる。

#### 【0097】

本発明の変性ポリプロピレンを含んだ乳化組成物は、塗料、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インキ、接着剤、粘着剤、又は相溶化剤などの用途に適用でき、特に好ましい用途は、塗料、表面改質剤、プライマー、又はコーティング剤である。

#### 【0098】

##### 【実施例】

以下に実施例を示して、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0099】

なお、本実施例、比較例中のポリマーの分析は、次に示す評価方法に基づいて行った。

#### 評価方法

本実験例中のポリマーの分析は、下記の方法に基づいて行った。

#### 【0100】

##### (1) 分子量の測定

分子量は、W a t e r s 社製GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）モデル150を用いて測定した。溶媒：o-ジクロルベンゼン、測定温度：135℃、溶媒流速：1.0ml/分。カラムは、東ソー社製のTSK-GEL GMHXL-HTを使用し、単分散ポリスチレン標準試料を用い、ポリスチレンの検量線を求め、これによりユニバーサル法でポリプロピレンの検量線を作成した。

#### 【0101】

##### (2) 立体規則性の測定

$^{13}\text{C}$ -NMRは、PFTパルスフーリエ変換装置付きV a r i a n 社製X

L-200型を用い、50MHz、120℃、パルス幅8.2 $\mu$ s  $\pi/3$ 、パルス間隔4秒、積算回数5000の条件で測定した。試料は、トリクロルベンゼンとベンゼン(2:1)の混合溶液に溶解して調製した。

### 【0102】

#### (3) 親水性官能基導入量の測定(ポリプロピレン1分子あたりの分子数)

ポリプロピレンへの親水性官能基含有化合物の導入量は、IR測定により得られた親水性官能基の含有量とGPC曲線より得られた数平均分子量の値から算出した。IR測定には、日本分光社製のFT/IR-470を用いて、フィルム状にしたポリマーを使用した。

### 【0103】

#### (4) 乳化物の評価

乳化物は、乳化直後の状況と、乳化一ヶ月後の状態を以下に示す基準で評価した。◎:均一に分散している(分散良好/目視)、○:ポリマーの一部が上方に浮いて分離しているが、軽く振るだけですぐに均一になる、×:ポリマーが完全に分離し、強く振っても容易に均一にならない。

### 【0104】

#### (実施例1)

#### プロピレンの重合

十分に窒素置換された攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、トルエン150mlと2mol/lのジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液100mlを入れ、プロピレン8.3molを導入した後、攪拌しながら-78℃に冷却した。-78℃を維持したまま、0.1mol/lのトリス(2-メチルー1,3-ブタンジオナト)バナジウムのトルエン溶液50mlを加え、重合を行った。1.5時間重合後、攪拌を停止し、-78℃に冷却した2Lのエタノール-塩酸溶液に反応液を注いだ。生成したポリマーを1Lのエタノールで5回洗浄し、室温で減圧乾燥し、5.5gのポリマーを得た。

得られたポリマーをGPCで分析したところ、重量平均分子量( $M_w$ )が6000、 $M_w/M_n$ の値が1.5であった。さらに得られたポリマーの立体規則性を $^{13}\text{C}$ -NMRで分析したところ、 $[r]$ の値は0.79であった。また、こ

のポリプロピレンの常温におけるトルエンに対する溶解度は15 g以上であった。

#### ポリプロピレンの変性

前記の重合により得られたポリプロピレン3 gに対して、ヘプタン10 gを添加し、攪拌機でポリプロピレン樹脂が完全に溶解するまで室温で攪拌した。その後、このヘプタン溶液に窒素を20分間バブリングした。窒素雰囲気下、メタクリル酸3.0 gと、ラジカル反応の開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15 gとを加え、2分間混合した後、オイルバスを用いて反応系を93℃まで上昇させ、系内温度が93℃到達後、3時間攪拌を続けた。3時間経過後、オイルバスを下げ、直ちに室温のヘプタンを50 ml加えた。ヘプタン溶液を600 mlのエタノールに注ぎ、樹脂を沈殿させた後、当該樹脂を取り出し、150 mlのヘプタンに溶解した。ヘプタン溶液を分液ロートに移し50 mlのエタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を3回繰り返した後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

得られたポリマーをIR測定したところ、 $1710\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボン酸に由来する吸収が観測された。その吸収強度から、メタクリル酸の導入量を求めたところ、3.3個/鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、 $1022\text{ cm}^{-1}$ のポリプロピレンの結晶部に起因する吸収は観測されなかった。

#### 水への分散、乳化

ホモジナイザーを用いて、水40 gを2000 rpmで攪拌しながら150℃で、30重量%の変性ポリプロピレンのトルエン溶液10 gを徐々に添加した。攪拌を3分間継続した後攪拌を止めた。得られた乳化物を別容器に移し、乳化物を昇温して、トルエンと水の混合物を35 g留去した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

【0105】

(実施例2～7)

実施例1と同様にして表1に示す条件でプロピレンの重合を行い、表3に示す



条件でポリプロピレンへ各種変性剤を導入した。

変性終了後、IR測定を行い、変性剤導入量を定量し、ポリプロピレンの結晶部に起因する吸収が観測されないことを確認した。さらに得られた変性ポリプロピレンを実施例1と同様にして乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

#### 【0106】

##### (実施例8)

表1に示す条件で、プロピレンの重合を行い、得られたポリプロピレン3gに対して、キシレン10gを添加し、攪拌機でポリプロピレン樹脂が完全に溶解するまで室温で攪拌した。その後、キシレン溶液に窒素を20分間バブリングした。窒素雰囲気下、オイルバスを用いて反応系を138℃まで上昇させた。系内温度が138℃に到達後、アクリル酸2.0gと、ラジカル反応の開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.15gをそれぞれ5回に分け、15分ごとに1時間かけて投入した。投入終了後、4時間攪拌を続け、4時間経過後、オイルバスを下げ、直ちに室温のトルエンを50ml加えた。トルエン溶液を600mlのメタノールに注ぎ、樹脂を沈殿させた後、当該樹脂を取り出し150mlのヘプタンに溶解した。ヘプタン溶液を分液ロートに移し50mlのメタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を3回繰り返した後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

得られたポリマーをIR測定したところ、 $1710\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボン酸に由来する吸収が観測された。その吸収強度からアクリル酸の導入量を求めたところ、0.6個/鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、 $1022\text{ cm}^{-1}$ のポリプロピレンの結晶部に起因する吸収は観測されなかった。変性後、得られた変性ポリプロピレンをトルエンに溶解させ、IR測定により求められたカルボン酸量の30%を中和するだけの量のNaOHを含むメタノールを添加した。この溶液を実施例1と同様にして乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

## 【0107】

## (実施例 9)

実施例 8 と同様の方法で変性ポリプロピレンを製造した後、 $\text{NH}_3$  で中和を行った後に、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表 5 に示した。

## 【0108】

## (実施例 10)

表 1 に示す条件で、プロピレンの重合を行い、得られたポリプロピレン 3 g に対して、キシレン 10 g を添加し、攪拌機でポリプロピレン樹脂が完全に溶解するまで攪拌した。その後、トルエン溶液に窒素を 20 分間バブリングした。窒素雰囲気下、オイルバスを用いて反応系を 138℃ まで上昇した。系内温度が 138℃ に到達後、メチルアミノエチルアクリレート 3.0 g と、ラジカル反応開始剤として、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン 0.20 g をそれぞれ定量ポンプを使用して、1 時間かけ投入した。投入終了後、4 時間攪拌を続け 10 時間経過後、オイルバスを下げ直ちに室温のキシレンを 50 ml 加えた。キシレン溶液を 600 ml のメタノールに注ぎ、樹脂を沈殿させた後、当該樹脂を取り出し、150 ml のヘプタンに溶解した。ヘプタン溶液を分液ロートに移し、50 ml のメタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を 3 回繰り返した後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

得られたポリマーを IR 測定したところ、 $1740\text{ cm}^{-1}$  付近にエステルに由来する吸収が観測された。その吸収強度から、メチルアミノエチルアクリレートの導入量を求めたところ、1.1 個/鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、 $1022\text{ cm}^{-1}$  のポリプロピレンの結晶部に起因する吸収は観測されなかった。変性後、得られた変性ポリプロピレンをトルエンに溶解させ、IR 測定により求められたアミノ基と当量の HCl を含むメタノールを添加した。この溶液を実施例 1 と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表 5 に示した。

。

## 【0109】

## (実施例 11)

表 1 に示す条件で、プロピレンの重合を行い、実施例 1 と同様の操作で、表 3 に示す条件で、ポリプロピレンヘスチレンの導入を行った。得られたスチレン変性ポリプロピレンを乾燥させ、クロロホルムに溶解した。変性ポリプロピレンのクロロホルム溶液を 0℃ に冷却し、クロロスルホン酸を添加し、0℃ で 30 分反応を行った。ついで、NaOH のエタノール溶液を添加し、中和を行った。このポリマー溶液をメタノールに滴下し、ポリマーを沈殿、回収を行った。

得られたポリマーをトルエンに溶解させ、実施例 1 と同様の方法で乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表 5 に示した。

## 【0110】

## (実施例 12)

実施例 1 と同様にして表 1 に示す条件でプロピレンの重合を行い、表 3 に示す条件でポリプロピレンへ変性剤（アクリル酸）を導入した。

変性終了後、IR 測定を行い、変性剤導入量を定量し、ポリプロピレンの結晶部に起因する吸収が観測されないことを確認した。

さらに得られた変性ポリプロピレンを実施例 1 と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表 5 に示した。

## 【0111】

## (実施例 13)

実施例 1 と同様にして表 1 に示す条件で、プロピレンの重合を行い、表 3 に示す条件で、ポリプロピレンへ酢酸ビニルを導入した。得られた酢酸ビニル変性ポリプロピレンをトルエンに溶解させ、NaOH のメタノール溶液を添加し、40℃ で 2 時間反応（鹸化）を行った。このポリマー溶液をメタノールに滴下し、ポリマーを沈殿回収した。

得られたポリマーを IR 測定したところ、水酸基の強い吸収が観測された。ポリマーをトルエンに溶解させ、実施例 1 と同様の方法で乳化を行った。乳化直後

の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

### 【0112】

(実施例14、15)

実施例1と同様にして表1に示す条件で、プロピレンの重合を行い、2種類のモノマーを使用して表3に示す条件で、ポリプロピレンへの官能基の導入、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

### 【0113】

(実施例16)

#### 活性水素含有変性剤の有機Alによる錯化

十分に窒素置換した1000mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを400ml入れ、1000mmolのAl( $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Clを導入した。-78℃に冷却し、ヒドロキシエチルメタクリレート500mmolを2時間かけて滴下した。滴下中は反応系を-78℃に保った。滴下終了後、攪拌しながら、反応系を室温までゆっくりと昇温した。

#### プロピレンのリビング重合

窒素ガスで十分に置換した2000mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを入れ、-78℃に冷却した。同温度でプロピレン10molを加え、トルエンに液化溶解した。次に、125mmolのAl( $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Clのトルエン溶液、12.5mmolのアニソールのトルエン溶液、ならびに12.5mmolのバナジウムトリシアセチルアセトナートのトルエン溶液を加えた。この時の系の液量は1250mlであった。バナジウムトリシアセチルアセトナートの添加と同時に攪拌を行い重合を開始した。-78℃で2時間プロピレンの重合を行った。

#### ヒドロキシエチルメタクリレートの有機アルミニウム錯化物とリビングポリプロピレンとの反応

上記の-78℃に冷却されたプロピレンの重合系に、先に調製したヒドロキシエチルメタクリレートの有機アルミニウム錯化物を添加し、-60℃まで昇温し、3時間反応させた。その後、-60℃に冷却した5Lのメタノール中に反応溶

液を入れ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをメタノールで5回洗浄し、室温で乾燥した。

得られたポリマーの収量は9.6 gであった。得られたGPC曲線は単峰性であり、重量平均分子量 $M_w$ は21000、 $M_w/M_n$ の値は1.1と単分散に近い値であった。この重合体をIR分析したところ、 $1740\text{ cm}^{-1}$ 付近にエステルの吸収に基づくピークが観測された。その吸収強度から、メタクリル酸誘導体の導入量を求めたところ、1.3個/鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、及び $1022\text{ cm}^{-1}$ のポリプロピレンの結晶部に起因する吸収は観測されなかった。この溶液を実施例1と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

#### 【0114】

(実施例17)

#### 活性水素含有変性剤の有機Alによる錯化

十分に窒素置換した200 mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを80 ml入れ、110 mmolの $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ を導入した。 $-78^\circ\text{C}$ に冷却し、アクリル酸100 mmolを3時間かけて滴下した。滴下中は反応系を $-78^\circ\text{C}$ に保った。滴下終了後、攪拌しながら、反応系を室温までゆっくりと昇温した。

#### プロピレンのリビング重合

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付きステンレス製オートクレーブにトルエン150 mlと2 mol/lの $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ のトルエン溶液100 mlを入れ、プロピレン8.3 molを導入した後、攪拌しながら $-60^\circ\text{C}$ に冷却した。 $-60^\circ\text{C}$ を維持したまま、0.1 mol/lのトリス(2-メチルー1,3-ブタンジナート)バナジウムのトルエン溶液50 mlを加え、3.0時間重合を行った。

#### アクリル酸の有機アルミニウム錯化物とリビングポリプロピレンとの反応

$-60^\circ\text{C}$ に冷却されたプロピレン重合系に、先に調製したアクリル酸の有機アルミニウム錯化物を添加し、3時間反応させた。その後、 $-60^\circ\text{C}$ に冷却した1 Lのメタノール中に反応溶液を入れ、ポリマーを析出させた。得られたポリマー

をメタノールで5回洗浄し、室温で乾燥した。

得られたポリマーの収量は42 gであった。そのGPC曲線は単峰性であり、重量平均分子量 $M_w$ は42000、 $M_w/M_n$ の値は1.3であった。このポリマーをIR分析したところ、 $1710\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボン酸に由来する吸収ピークが観測された。その吸収強度から、アクリル酸の導入量を求めたところ、6.9個/鎖であることが明らかとなった。また、770、842、870、998、及び $1022\text{ cm}^{-1}$ のポリプロピレンの結晶部に起因する吸収は観測されなかった。

この変性ポリプロピレンを実施例1と同様にして、乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

#### 【0115】

(実施例18)

#### アルカジエニルアルコールの有機Alによる錯化

十分に窒素置換した500 mlの攪拌機付きフラスコにトルエンを150 ml入れ、220 mmolの $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ を導入した。 $-40^\circ\text{C}$ に冷却し、2,7-オクタジエン-1-オール200 mmolを10時間かけて滴下した。滴下中は反応系を $-40^\circ\text{C}$ に保った。滴下終了後、攪拌しながら、反応系を室温までゆっくりと昇温した。

#### 2,7-オクタジエン-1-オールの有機アルミニウム錯化物とプロピレンとの共重合

窒素ガスで十分に置換した2 Lの攪拌機付きフラスコにトルエンを入れ、 $-48^\circ\text{C}$ に冷却した。同温度でプロピレン4.2 molを加え、トルエンに液化溶解した。次に、50 mmolの $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ のトルエン溶液、5 mmolのアニソールのトルエン溶液を加えた。次に、上記で調製した2,7-オクタジエン-1-オールの有機アルミニウム錯化物を全量導入した。さらに5 mmolのバナジウムトリシアセチルアセトナトのトルエン溶液を加えた。この時の系内の液量は1 Lであった。バナジウムトリシアセチルアセトナトの添加と同時に攪拌を行い、重合を開始した。 $-48^\circ\text{C}$ で2時間プロピレンの重合を行った。

その後、 $-60^{\circ}\text{C}$ に冷却した2 Lのメタノール中に反応溶液を入れ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをメタノールで5回洗浄し、室温で乾燥した。

得られたポリマーの収量は6.1 gであった。得られたポリマーのGPC曲線は単峰性であり、数平均分子量 $M_n$ は18000、 $M_w/M_n$ の値は1.5であった。

このポリマーをIR分析したところ、 $3200\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 付近にOHの伸縮振動に基づくブロードな吸収が観測された。また、770、842、870、998、 $1022\text{ cm}^{-1}$ のポリプロピレンの結晶部に起因する吸収は観測されなかった。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、2,7-オクタジエン-1-オールの導入量を定量したところ、5.6個/鎖であることが明らかとなった。この溶液を実施例1と同様にして、乳化した。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

#### 【0116】

##### (比較例1)

表2に示す条件で実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行い、表4に示す条件でポリプロピレンへの官能基導入反応を行ったのち、アセトンで洗浄して、変性ポリプロピレンを得た。

得られた変性ポリプロピレン3 gをトルエン27 gに分散させた。ホモジナイザーを用いて水120 gを20000 rpmで攪拌しながら、変性ポリプロピレンのトルエン分散液を徐々に添加し、添加終了後、3分間攪拌を継続し、乳化物を別容器に移して昇温し、水、トルエンを135 g留去したところで、留去を終了し、乳化物を得た。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

#### 【0117】

##### (比較例2)

表2、表4の条件とした以外は比較例1と同様にして、プロピレンの重合、変性、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表5に示した。

#### 【0118】

## (比較例 3)

実施例 1 と同じ条件でプロピレン重合を行った後、変性剤を添加せずに表 4 に示した反応条件で処理した。さらに得られたポリマーを実施例 1 と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表 5 に示した。

【0119】

## (比較例 4 ～ 8)

実施例 1 と同じ条件でプロピレンの重合を行い、表 4 に示す条件でポリプロピレンへ各種変性剤を導入した。さらに得られた変性ポリプロピレンを実施例 1 と同様にして、乳化を行った。乳化直後の乳化物の状況を観察し、乳化状態の安定性を評価して、結果を表 5 に示した。

【0120】



【表1】

実施例	触媒(mmol)	助触媒(mmol)	電子供与体(mmol)	温度(°C)	時間(h)	収量(g)	Mw ×10 <sup>-4</sup>	Mw/Mn	[η]
1	V(mbd) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(200)	-	-78	1.5	5.5	0.8	1.5	0.79
2	V(mbd) <sub>3</sub> /(0.7)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(60)	7-トリエン-1-イル(12)	-60	8.0	46.0	13.0	1.4	0.80
3	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(250)	-	-78	3.0	9.4	2.6	1.1	0.81
4	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	7-トリエン-1-イル(5.0)	-78	15.0	43.0	10.0	1.1	0.79
5	V(acac) <sub>3</sub> /(10)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br/(50)	-	-78	8.5	5.2	1.0	1.2	0.86
6	V(acac) <sub>3</sub> /(1.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /(30)	-	-60	8.0	43.0	10.0	1.7	0.82
7	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /(50)	-	-78	8.0	9.7	3.7	2.0	0.82
8	VCl <sub>4</sub> /(10.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	7-トリエン-1-イル(5.0)	-78	1.0	23.0	4.5	1.5	0.87
9	VCl <sub>4</sub> /(10.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br/(50)	-	-78	15.0	8.7	0.7	2.0	0.65
10	VCl <sub>4</sub> /(10.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /(50)	-	-78	2.5	57.0	2.6	1.7	0.83
11	VOCl <sub>3</sub> /(1.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /(10)	-	-78	2.0	88.0	3.2	2.0	0.85
12	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /(60)	-	21	8.0	34.0	2.5	1.9	0.32
13	t-BuNSiMe <sub>2</sub> FluTiMe <sub>2</sub> /(0.002)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /(0.004)+Al(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(0.04)	-	40	1.0	9.6	8.6	1.6	0.75
14	t-BuNSiMe <sub>2</sub> FluTiMe <sub>2</sub> /(0.001)	Dry-MMAO/(8.0)	-	0	1.0	5.7	19.0	1.3	0.79
15	V(mbd) <sub>3</sub> /(0.7)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(60)	7-トリエン-1-イル(12)	-60	8.0	48.0	13.0	1.4	0.80
16	V(acac) <sub>3</sub> /(12.5)	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(12.5)	7-トリエン-1-イル(12.5)	-78	2.0	9.6	21.0	1.1	0.80
17	V(mbd) <sub>3</sub> /(5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(200)	-	-60	3.0	42.0	4.2	1.3	0.80
18	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	7-トリエン-1-イル	-48	2.0	6.1	18.0	1.5	0.79

【0121】

【表2】

比較例	触媒(mmol)	助触媒(mmol)	電子供与体(mmol)	温度(°C)	時間(h)	収量(g)	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$[\eta]$
1	$Me_2C(Cp,Flu)ZrMe_2/(0.001)$	$B(C_6F_5)_3/(0.004)+Al(n-C_8H_{17})_2Cl/(0.04)$	-	60	2.0	4.3	9.4	1.8	0.94
2	Mg担持Ti触媒	$Al(C_2H_5)_3$	シラン化合物	70	1.0	180.0	14.0	5.7	0.09
3~8	実施例1と同じ重合条件								

【0122】

【表3】

実施例	変性剤/(g)	ラジカル反応開始剤/(g)	溶媒/(g)	温度 (°C)	時間 (h)	導入量 <sup>a)</sup> (mol/mol-PP)
1	マタリル酸(3.0)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.15)	ｹﾞﾙ(10)	93	3.0	3.3
2	ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(3.0)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.15)	ﾃﾞｶﾝ(10)	93	5.0	4.6
3	ｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ(2.5)	2,5-ｼﾞ'ﾏｰﾙ-2,5-ｼﾞ'-ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.05)	ｷｼﾚﾝ(15)	138	2.0	1.5
4	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｰﾌﾞﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(5.0)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.10)	ｹﾞﾙ(10)	60	3.0	5.5
5	ｱｸﾘﾚｰﾄ(1.5)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.05)	ﾄﾙｴﾝ(10)	93	4.0	2.6
6	ﾌﾞﾙ(5.0)	ｱｼﾞﾋﾞｽｲﾝﾌﾞﾙ(0.50)	ｹﾞﾙ(10)	60	5.0	8.6
7	ｱｸﾘﾙ酸(2.0)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.15)	ﾄﾙｴﾝ(15)	106	4.0	3.5
8	ｱｸﾘﾙ酸(2.0)+NaOH中和(30%)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.15)	ｷｼﾚﾝ(10)	138	4.0	0.6
9	ｱｸﾘﾙ酸(2.0)+NH <sub>3</sub> 中和(30%)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.15)	ｷｼﾚﾝ(10)	106	5.0	1.9
10	ﾏｰﾙｱﾐﾉｴﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(3.0)+HCl中和	2,5-ｼﾞ'ﾏｰﾙ-2,5-ｼﾞ'-ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.20)	ｷｼﾚﾝ(10)	138	10.0	1.1
11	ｽﾁﾚﾝ(1.0)+ｽﾙﾌｵﾝ化	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.05)	ﾄﾙｴﾝ(15)	60	4.0	3.2
12	ｱｸﾘﾙ酸(5)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(1)	ﾃﾞｶﾝ(15)	106	2.0	6.1
13	酢酸ﾋﾞﾆﾙ(5.0)+酸化	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.50)	ﾄﾙｴﾝ(15)	93	3.0	2.1
14	ﾏｰﾙｱｸﾘﾙ酸(2.5)/ｲﾝﾌﾞﾙｱｸﾘﾚｰﾄ(2.0)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.15)	ﾄﾙｴﾝ(15)	93	10.0	4.3
15	ｱｸﾘﾙ酸(1.0)/ﾌﾞﾗﾝｸﾞﾗﾌﾞﾙ(2.0)	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰ-ｵｷｼﾝ-2-ｲﾁﾙﾎﾞｷﾞｻ/ｴｰﾄ(0.10)	ﾄﾙｴﾝ(10)	93	4.0	2.5
16	ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ	-	ﾄﾙｴﾝ	-60	3.0	1.3
17	ｱｸﾘﾙ酸	-	ﾄﾙｴﾝ	-60	3.0	6.9
18	2,7-ｵｸﾀｼﾞｴﾝ-1-ｵｰﾙ	-	ﾄﾙｴﾝ	-48	2.0	5.6

a) ポリプロピレン-分子当りの導入量

【0123】

【表4】

比較例	変性剤/(g)	ラジカル反応開始剤/(g)	溶媒/(g)	温度 (°C)	時間 (h)	導入手量 <sup>a)</sup> (mol/mol-PP)
1	アクリル酸(2.0)	2,5-ジメチル-2,5-ジ- <i>tert</i> -ブチルパーオキシヘキサノ(0.05)	デカン(200)	174	5.0	1.8
2	ヒドロキシエチルアクリレート(3.0)	2,5-ジメチル-2,5-ジ- <i>tert</i> -ブチルパーオキシヘキサノ(0.05)	デカン(200)	174	5.0	1.4
3	—	2,5-ジメチル-2,5-ジ- <i>tert</i> -ブチルパーオキシヘキサノ(0.05)	トルエン(10)	138	5.0	~0
4	メタクリル酸(0.3)	<i>tert</i> -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.10)	トルエン(10)	106	8.0	0.4
5	ポリエチレングリコールアクリレート(3.0)	アジビスイソブチロニトリル(0.05)	ヘプタン(20)	60	5.0	0.3
6	メチルメタクリレート(2.5)	<i>tert</i> -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.15)	トルエン(10)	93	4.0	1.8
7	ステレン(1.5)	<i>tert</i> -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.20)	ヘプタン(10)	93	5.0	2.1
8	酢酸ビニル(5.0)	<i>tert</i> -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ(0.50)	トルエン(15)	93	3.0	2.1

a) ポリプロピレンー分子当りの導入手量

【0124】

【表 5】

サンプル番号	乳化直後の乳化物の状況	乳化状態の安定性(1ヶ月後)
実施例1	分散良好	◎
実施例2	分散良好	◎
実施例3	分散良好	○
実施例4	分散良好	◎
実施例5	分散良好	○
実施例6	分散良好	◎
実施例7	分散良好	◎
実施例8	分散良好	◎
実施例9	分散良好	◎
実施例10	分散良好	◎
実施例11	分散良好	◎
実施例12	分散良好	◎
実施例13	分散良好	◎
実施例14	分散良好	○
実施例15	分散良好	○
実施例16	分散良好	○
実施例17	分散良好	○
実施例18	分散良好	○
比較例1	分散不良	×
比較例2	分散不良	×
比較例3	分離、ポリマー膜形成	×
比較例4	分散良好	×
比較例5	分散良好	×
比較例6	分離、ポリマー膜形成	×
比較例7	分散不良	×
比較例8	分散不良	×

【0125】

上記の実施例1～18から、ラセミダイアド [r] が0.12～0.88のポ

リプロピレンに、親水性官能基が平均 0.5 個以上導入された変性ポリプロピレンを水に分散させた本発明の乳化物が優れた乳化安定性を有することが分かる。

これに対して、比較例 1、2 では、ポリプロピレンが 0.12 未満のラセミダイアド [r] であるか、又は [r] が 0.88 を超えるために、親水性官能基が平均 0.5 個以上導入された変性ポリプロピレンであっても乳化安定性が悪く、また、比較例 3～8 では、ポリプロピレンに親水性官能基が導入されないか、導入量が平均 0.5 個未満であるために乳化安定性が悪いという結果が得られた。

#### 【0126】

##### 【発明の効果】

本発明の変性ポリプロピレンの乳化組成物は、ラセミダイアド分率 [r] が特定の範囲にあるポリプロピレンに親水性官能基を平均 0.5 個以上有する変性ポリプロピレンを用いているために、変性ポリプロピレン溶液が高濃度であっても容易に乳化することができる。この結果、乳化した後の溶媒留去が容易で、乳化組成物を効率的に製造できる。

また、この乳化組成物は安定性が非常に高いことから、塗料、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インク、接着剤、相溶化剤及びそれらの中間原料として使用することができ、工業的価値は極めて大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶剤への溶解度が非常に高く、容易に乳化できる変性ポリプロピレンを用いることにより、乳化安定性を格段に向上しうる変性ポリプロピレンの乳化組成物を提供する。

【解決手段】 変性ポリプロピレンを水中に分散させ乳化した変性ポリプロピレンの乳化組成物であって、変性ポリプロピレンは、ラセミダイアド分率  $[r]$  が  $0.12 \sim 0.88$  のポリプロピレン 1 分子鎖当り親水性官能基を平均 0.5 個以上有するものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの乳化組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-193709

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000221627]

1. 変更年月日

2000年10月20日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区海岸一丁目16番1号

氏名

東燃化学株式会社